

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-315243

(43)Date of publication of application : 13.11.2001

(51)Int.Cl.

B32B 7/02
B42D 15/10
C09B 67/00
C09D 7/12
C09D 11/00
C09D201/00
G02B 5/08
G02B 5/136
G02B 5/30
G09F 3/02
G09F 19/14

(21)Application number : 2001-056237

(71)Applicant : MERCK PATENT GMBH

(22)Date of filing : 01.03.2001

(72)Inventor : KUNTZ MATTHIAS
BRUECKNER HANS-DIETER
COATES DAVID
RIDDLE RODNEY

(30)Priority

Priority number : 2000 00104413 Priority date : 02.03.2000 Priority country : EP

(54) MULTILAYERED REFLECTING FILM OR PIGMENT HAVING REFLECTION CHARACTERISTICS DEPENDING ON FIELD ANGLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayered reflecting film and pigment of which the reflection characteristics show selective reflection of light depending on a field angle and to use them in lacquer, ink or paint for a coating in an optical element or for a makeup, decoration or security use.

SOLUTION: The multilayered reflecting film and pigment includes at least one reflection layer, at least one circular polarization layer and at least one optical retardation layer in arbitrary selection. Ink and paint prepared by dispersing one or several kinds of the multilayered reflecting pigments in a light pervious binder and security marking or device containing the multilayered reflecting film or pigment are disclosed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

2001-315243

[Claim 1]

A multilayer reflective film or multilayer reflective pigment showing selective reflection of light wherein the reflection characteristics are dependent on the viewing angle, characterized in that it comprises at least one reflective layer and at least one circular polarizing layer.

[Claim 7]

The multilayer reflective film or pigment according to any one of claims 1 to 6, wherein the reflective layer is holographic reflective layer.

[Claim 10]

Platelet shaped pigments obtained by grinding a multilayer reflective film according to any one of claims 1 to 9.

[Claim 11]

Multilayer pigments according to any one of claims 1 to 8, obtained by coating one or more circular polarizing layers and optionally one or more optical retardation layers onto platelet shaped reflective substrate.

[Claim 14]

Security marking or device containing the multilayered reflecting film or pigment according to any one of one or more claims 1 to 11.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Reflective pigments, films, or coatings showing viewing angle dependent reflection of light are known in prior art. For example, platelet shaped multilayer interference pigments are known, e. g. from DE 19618563, DE 19618569, and DE 19746067, which consist of a platelet

shaped substrate, e. g. mica, onto which are coated one or more refractive layers e. g. of metal oxide, and which show iridescent reflection colors changing with varying viewing angle.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

The inventors have found that particularly striking viewing angle dependent color effects can be achieved by providing a multilayer pigment, film or coating of the invention, which comprises a reflective layer, e. g. a metal layer, covered on one or both sides with a circular polarizing layer. The color effect can be further enhanced by inserting an optical retardation layer between the reflective layer and the circular polarizing layer, leading to a shift of the reflected wavelength. Thereby, a larger color play and a shift to the reflection colors are achieved.

[0033]

In another preferred embodiment of the invention, the circular polarizing layer comprises platelet shaped microflakes obtained by grinding a circular polarizing film prepared as described above into small flakes, which are then incorporated into a light transmissive binder system and coated onto the reflective layer.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-315243

(P2001-315243A)

(43)公開日 平成13年11月13日(2001.11.13)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-------------|
| B 3 2 B 7/02 | 1 0 3 | B 3 2 B 7/02 | 1 0 3 |
| B 4 2 D 15/10 | 5 0 1 | B 4 2 D 15/10 | 5 0 1 P |
| | 5 3 1 | | 5 3 1 B |
| C 0 9 B 67/00 | | C 0 9 B 67/00 | Z |
| C 0 9 D 7/12 | | C 0 9 D 7/12 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁) 最終頁に続く | | | |

(21)出願番号 特願2001-56237(P2001-56237)

(22)出願日 平成13年3月1日(2001.3.1)

(31)優先権主張番号 0 0 1 0 4 4 1 3 - 0

(32)優先日 平成12年3月2日(2000.3.2)

(33)優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71)出願人 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
ト ベシュレンクテル ハフトング

Merck Patent Gesell
schaft mit beschräe
nkter Haftung

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーセ 250

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 視野角に依存する反射特性を有する多層反射フィルムまたは顔料

(57)【要約】

【課題】 その反射特性が視野角に依存する光の選択反
射を示す多層反射フィルムおよび顔料を提供し、さら
に、光学素子におけるコーティングとしての、あるいは
化粧、装飾またはセキュリティ用途のラッカー、インキ
またはペイントにおけるこれらの多層反射フィルムおよ
び顔料の使用を提供する。

【解決手段】 少なくとも1つの反射層、少なくとも1
つの円偏光層、および任意選択で少なくとも1つの光学
リターデーション層を含むことを特徴とする、多層反射
フィルムおよび顔料、および、光透過バインダー中に分
散された1種または数種の、上記多層反射顔料を含むイ
ンキおよびペイントと、1つまたは複数の、上記多層反
射フィルムまたは顔料を含むセキュリティマーキングま
たは装置。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 その反射特性が視野角に依存する光の選択反射を示す多層反射フィルムまたは多層反射顔料であって、少なくとも 1 つの反射層および少なくとも 1 つの円偏光層を含むことを特徴とする多層反射フィルムまたは多層反射顔料。

【請求項 2】 さらに少なくとも 1 つの光学リターデーション層を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の多層反射フィルムまたは顔料。

【請求項 3】 前記円偏光層が直線偏光層および四分の一波長リターデーション層を含むことを特徴とする、請求項 1 および 2 のいずれか一項に記載の多層反射フィルムまたは顔料。

【請求項 4】 前記円偏光層および／または四分の一波長リターデーション層が、ガラス化、重合、または架橋された液晶材料を含むことを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の多層反射フィルムまたは顔料。

【請求項 5】 1 つの中央反射層、反射層のそれぞれの上の 1 つまたは複数の円偏光層および 1 つまたは複数の光学リターデーション層を含み、その円偏光層がリターデーション層を挟んでいることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の多層反射フィルムまたは顔料。

【請求項 6】 前記反射層が金属層であることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の多層反射フィルムまたは顔料。

【請求項 7】 前記反射層がホログラフィック反射層であることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の多層反射フィルムまたは顔料。

【請求項 8】 反射顔料の場合には、前記反射層が干渉顔料であり、または反射フィルムの場合には、前記反射層が 1 種または複数種の干渉顔料を含むことを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の多層反射フィルムまたは顔料。

【請求項 9】 干渉顔料に加えて、前記反射層がさらに、1 種または複数種の顔料または染料を含むことを特徴とする、請求項 8 に記載の多層反射フィルム。

【請求項 10】 請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の多層反射フィルムを粉砕することによって得られる薄片形状顔料。

【請求項 11】 1 つまたは複数の円偏光層および任意選択で 1 つまたは複数の光学リターデーション層を薄片形状反射基板上にコーティングすることによって得られる請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の多層顔料。

【請求項 12】 光学素子におけるコーティングとしての、または化粧、装飾もしくはセキュリティ用途のラッカー、インキもしくはペイントにおける、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の多層反射フィルムまたは顔料の使用。

【請求項 13】 光透過バインダー中に分散された、1 つまたは複数の請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の多層反射顔料を含むインキまたはペイント。

【請求項 14】 1 つまたは複数の請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の多層反射フィルムまたは顔料を含むセキュリティマーキングまたは装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、その反射特性が視野角に依存する、光の選択反射を示す多層反射フィルムおよび顔料に関する。本発明はさらに、光学素子におけるコーティングとしての、あるいは化粧、装飾またはセキュリティ用途のラッカー、インキまたはペイントでのこれらの多層反射フィルムおよび顔料の使用に関する。本発明は、光透過バインダー中に分散された 1 種または複数種の多層反射顔料を含むインキおよびペイントと、1 種または複数種の多層反射フィルムまたは顔料を含むセキュリティマーキングまたは装置に関する。

【0002】

【従来の技術】視野角に依存する光の反射を示す反射顔料、フィルムまたはコーティングは、従来技術で公知である。例えば、ドイツ特許第 19618563 号、ドイツ特許第 19618569 号、およびドイツ特許第 19746067 号から、その上に例えば金属酸化物の 1 種または複数種の反射層がコーティングされる薄片形状の基板、例えば雲母からなり、視野角を変えると変化する光彩反射色を示す薄片形状の多層干渉顔料が公知である。

【0003】さらに、構造表面の低い領域および高い領域によって反射される入射光の干渉効果を生じさせる構造反射表面を含むホログラフィックフィルムまたは薄片形状の顔料が、例えば、欧州特許第 0728329 号から公知である。その干渉色もまた視野角に依存する。

【0004】上述の角度に依存する色彩効果は、例えば、車体などの装飾用の使用、または銀行券もしくは価値ある文書の偽造不可能なマーキングなどのセキュリティ用の使用のために、インキまたはラッカーなどの様々な用途で利用することができる。

【0005】従来技術の反射層、顔料、およびコーティングは、いくつかの欠点を有する。すなわち、それらはしばしば低い化学安定性を示し、銀行券の試験に耐えるものではない。さらに、それらは例えば、ホログラム、キネグラム等のセキュリティ製品と結合または組み合わせることができない。しかしながら、かかる組み合わせは強く望まれている。というのは、セキュリティ市場からの経験によれば、2 つのセキュリティ装置の組み合わせによって、安全性が高まると考えられるからである。結果として、既存のフィルム、コーティング、および顔料は、セキュリティ用途に対して制限された価値のみを有する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の従来技術のフィルムおよび顔料の欠点を示さない反射フィルムおよび顔料を提供することである。本発明の他の目的は、特に大量生産に適した、かかるフィルムおよび顔料を製造する方法を提供することである。本発明の他の目的は、以下の説明から当業者には即座に理解されよう。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは特に、一面または両面が円偏光層でカバーされた反射層、例えば金属層を含む本発明による多層顔料、フィルム、またはコーティングを提供することによって、視野角に依存する著しい色彩効果を達成することが可能であることを見出した。さらに、反射層と円偏光層の間に光学リターデーション層を挿入し、反射波長のシフトを引き起こすことによって、色彩効果を高めることができる。それによって、広範な閃輝色および反射色のシフトが得られる。

【0008】本発明の目的は、選択的な光の反射を示す多層反射フィルムまたは多層反射顔料であって、その反射特性、特に反射の中心波長が視野角に依存し、少なくとも1つの反射層、少なくとも1つの円偏光層、および任意選択で少なくとも1つの光学リターデーション層を含むことを特徴とする多層反射フィルムまたは多層反射顔料である。

【0009】本発明の他の目的は、本発明の多層反射フィルムを粉砕することにより得られる薄片形状の顔料である。

【0010】本発明の他の目的は、光学素子におけるコーティングとしての、または装飾、化粧もしくはセキュリティ用途のラッカー、インキまたはペイントでの、本発明の多層反射フィルムおよび顔料の使用である。

【0011】本発明の他の目的は、光透過バインダー中で分散された1種または複数種の本発明による多層反射顔料を含むインキ、ラッカー、またはペイントである。

【0012】本発明の他の目的は、1種または複数種の本発明による多層反射フィルムまたは顔料を含むセキュリティマーキングまたは装置である。

【0013】用語の定義

本明細書で用いられる「フィルム」という用語には、幾分顕著な機械安定性およびたわみ性を示す自立のフィルム、つまりそれ自体の自立構造で立っているフィルムならびに1つの支持基板上または2つの基板間のコーティングまたは層が含まれる。

【0014】「液晶もしくはメソゲン材料」または「液晶もしくはメソゲン化合物」という用語は、1つまたは複数の棒状、板状、または円板状のメソゲン基、つまり液晶相挙動を引き起こす能力を有する基を含む材料または化合物を示す用語である。メソゲン基を含む化合物または材料は、必ずしもそれ自体に、液晶相を示す必要は

ない。他の化合物との混合状態において、あるいはメソゲン化合物もしくは材料またはその混合物を重ね合した場合にのみ、それらは液晶相挙動を示すこともまた可能である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施形態は、反射基板上にコーティングされた1つまたは複数の円偏光層および任意選択で1つまたは複数の光学リターデーション層を含む多層フィルムまたは顔料、その円偏光層が直線偏光子および四分の一波長リターデーション層を含む多層反射フィルムまたは顔料、その円偏光層が直線偏光子および四分の一波長リターデーション層を含み、かつその直線偏光子および／または四分の一波長リターデーション層が、一定の配向を有するガラス化、重合、または架橋された液晶材料を含む多層反射フィルムまたは顔料、その円偏光層が直線偏光子および四分の一波長リターデーション層を含み、かつその四分の一波長リターデーション層が、等方性ポリマーの延伸フィルムまたは圧縮フィルムである多層反射フィルムまたは顔料、少なくとも1つの反射層、少なくとも1つの円偏光層、および少なくとも1つの光学リターデーション層を含む多層反射フィルムまたは顔料であって、前記光学リターデーション層が四分の一波長リターデーション層である多層反射フィルムまたは顔料、1つの中央反射層を含み、さらに反射層のそれぞれの面に1つまたは複数の円偏光層、および1つまたは複数の光学リターデーション層を含む多層反射フィルムまたは顔料であって、前記円偏光層がリターデーション層を間にはさんでいる多層反射フィルムまたは顔料、その反射層が金属層である多層反射フィルムまたは顔料、その反射層がホログラフィック反射層である多層反射フィルムまたは顔料、その反射層が干渉顔料である多層反射顔料、その反射層が、好ましくは光透過バインダー中で提供される1つまたは複数の干渉顔料を含む多層反射フィルム、干渉顔料に加えて、反射層がさらに、1つまたは複数の顔料または染料を追加的に含む多層反射フィルムに関する。

【0016】本発明の第1の好ましい実施形態は、円偏光層でカバーされた反射フィルムまたは層を含む多層反射フィルムに関する。

【0017】円偏光層は、例えば直線偏光子と以降QWFと略記される四分の一波長リターデーション層、フォイルまたはフィルムとの組み合わせが可能である。QWFは、直線偏光子を介して透過した直線偏光を、円偏光に変化させる。

【0018】この実施形態に適した直線偏光子は、当技術分野では公知である。したがって、例えば、標準の直線吸収偏光子を用いることが可能であり、それは例えばポリビニルアルコールの一軸延伸ポリマーフィルムまたは二色性染料が組み込まれたポリマーフィルムを含む。

【0019】例えば、反射層上に直線偏光子フィルムと

10

20

30

40

50

QWFとの組み合わせを積層することによって、円偏光層を塗布することが可能である。

【0020】直線偏光子は、巨視的に均一な二次元配向を示す、つまりLC材料のメソゲン基が好ましい方向で層の平面に実質的に平行に配向されている、ガラス化、重合、または架橋された液晶(LC)材料を含むことが好ましい。

【0021】例えば、基板上に染料を含む重合性LC材料の層をコーティングし、二次元配向にLC材料を配列し、つまりその結果、メソゲン基を層の平面に平行に配向させ、熱または化学線にさらして材料を重合または架橋することによって、直線偏光子を作製することができる。

【0022】例えば、光開始剤を含む重合性LC材料を用いることが可能であり、次いで紫外線照射により硬化される。この技術に適した方法および材料は、D. J. Broer等, Makromol. Chem. 190, pp. 2255 ff. 1989年に記載されており、その全開示を参照により本明細書に組み込む。

【0023】上記の方法によって重合性材料から製造された直線偏光子は、欧州特許第0397263号(Philips)に記載されており、その全開示を参照により本明細書に組み込む。

【0024】上記の方法により、基板としての役割を果たすQWF上に直接、直線偏光子を作製することもまた可能である。

【0025】上記の方法により、基板としての役割を果たす反射層上に直接、直線偏光子を作製し、次いでその直線偏光子の上にQWFをコーティングまたは積層することもまた可能である。

【0026】QWFは、直線偏光子により透過された波長の約0.25倍であるネットリターデーションを示す。QWFとして、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリカーボネート(PC)、ジまたはトリアセチルセルロース(DAC、TAC)の一軸もしくは二軸延伸または圧縮合成樹脂フィルムを用いることが可能である。例えば、PETフィルムは、Melinexという商品名でICI社から市販されている。PVAおよびPETフィルムが特に好ましい。

【0027】二次元配向を有する、つまり液晶材料のメソゲン基が好ましい方向で層の平面に実質的に平行に配向されている、ガラス化、重合、または架橋された液晶(LC)材料を含むリターデーションフィルムを、QWFとして用いることもまた可能である。

【0028】二次元配向を有する重合されたLC材料を含むQWFは、WO98/04651に記載されており、その全開示を参照により本明細書に組み込む。

【0029】QWFとして、タイトルの配向を有する、つまり液晶材料のメソゲン基が好ましい方向で層の平面

に対して斜角で配向されている重合された液晶(LC)材料の1つまたは複数の層を含むリターデーションフィルムを用いることもまた可能である。かかるQWFはWO98/12584に記載されており、その全開示を参照により本明細書に組み込む。

【0030】基板上に重合性LC材料の層をコーティングし、所望の配向にLC材料を配列し、熱または化学線にさらすことにより材料を重合または架橋することによって、QWFを作製することができる。次いで、その直線偏光子をQWFの上に積層またはコーティングする。

【0031】上記の方法により、基板としての役割を果たす直線偏光子上に直接QWFを作製することもまた可能である。

【0032】上記の方法により、基板としての役割を果たす反射層上に直接QWFを作製し、次いでQWFの上に直線偏光子をコーティングまたは積層することもまた可能である。

【0033】本発明の他の好ましい実施形態では、円偏光層は、上述のように作製した円偏光フィルムを小さなフレークに粉砕することによって得られる薄片形状のマイクロフレークであって、次いで光透過バインダー系に組み込まれ、反射層上にコーティングされるマイクロフレークを含む。

【0034】直線偏光子フィルムおよびQWFから別々に、小さなフレークを作製することもまた可能である。次いで、その直線偏光子フレークおよびQWFフレークをそれぞれ光透過バインダー系に組み込み、直線偏光層およびQWF層をそれぞれ形成する。

【0035】代替方法としては、直線偏光フレークおよびQWFフレークを混合し、共に光透過バインダー系に組み込み、反射層上にコーティングする。

【0036】直線偏光子の厚さは、0.1から10 μ mであることが好ましく、特に0.2から4 μ m、特に好ましくは0.5から1 μ mである。

【0037】QWFの厚さは、0.1から10 μ mであることが好ましく、特に0.2から5 μ m、特に好ましくは0.7から2 μ mである。

【0038】円偏光層の全体の厚さは、0.2から20 μ mであることが好ましく、特に0.4から10 μ m、最も好ましくは0.7から3 μ mである。

【0039】10 μ mを超える厚さを有する直線偏光子および/またはQWFを用いることもまた可能である。

【0040】基本的に、反射層には任意の反射材料を用いることが可能である。反射層は、例えばAl、Cu、Ni、Ag、Cr、またはRt-RhもしくはNi-Crなどの合金の金属フィルムであることが好ましい。例えばかかる金属層は、真空蒸着またはスパッタリングによって作製することができ、通常、例えば厚さ50から100Åを示す。

【0041】さらに、例えばアルミニウム、金もしくは

10

20

30

40

50

チタンの1種または数種の金属フレーク、あるいは、例えば Fe_2O_3 および/または TiO_2 の金属酸化物フレークを含む反射層が好ましい。例えば二酸化チタン、酸化鉄、チタン鉄酸化物もしくは酸化クロムもしくはその組み合わせの1つまたは複数の層でコーティングされる、例えば雲母、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、もしくはガラスの基板を含む1種または複数種の真珠光沢のある顔料フレーク、あるいは金属および金属酸化物の組み合わせを含むフレークを含む反射層が特に好ましい。例えば、酸化鉄および/または二酸化ケイ素の層でコーティングされたアルミニウムの例えば金属フレークがさらに好ましい。特に適切な真珠光沢のある顔料は、例えば市販のIriodin、Xirallie、もしくはColourstream (Merck KGaA、ドイツ、ダルムシュタットから市販の)、またはPaliochrome (BASF AG、ドイツ、ルートヴィヒスハーフェンから市販の)である。さらに適切な顔料は任意選択で、例えばMgFの層間にはさまれ、例えばクロムまたはモリブデンの上層でコーティングされる、例えばアルミニウムの基板を含む、例えばFlex顔料などの調節可能な顔料である。金属の、例えばアルミニウム、顔料フレーク (Eckart、ドイツから市販の) がさらに好ましい。

【0042】反射層として使用するには、上記の顔料を光透過バインダー中に分散することが好ましい。

【0043】代替方法としては、ホログラムまたはキネグラムを反射層として用いることが可能である。

【0044】したがって、例えば銀行券などの例えば基板、またはその選択された範囲をアルミニウムフレークの層またはスレッドでプリントまたはコーティングすることが可能であり、そのスレッドを当業者に既知の方法により別々に作製し、基板に組み込み、反射層を形成することが可能である。任意選択で、上記の好ましい実施例で説明のように、反射層をリターデーション層またはフィルムでカバーし、次いで円偏光層によってカバーする。

【0045】この実施形態は、銀行券または価値ある文書の偽造防止セキュリティスレッドまたはマーキングまたはホログラムとしての使用に特に適しており、角度に依存する可視マーキングが提供され、それによって銀行券の鑑定が容易になる。

【0046】他の好ましい実施形態によれば、反射層は構造表面を有するホログラフィック層または反射ホログラフィック顔料の層である。構造表面の高い領域によって反射された光は、構造表面の低い領域によって反射された光に干渉し、それによってホログラフィックイメージを形成する。

【0047】ホログラフィック反射層が、上述の反射光の位相ずれを生じさせるリターデーション層によってカバーされている多層フィルムが非常に好ましい。これに

より、特に明るい環境ではしばしば認識するのが困難である閃輝色およびホログラフィックイメージの視認性が改善される。

【0048】したがって、上述の好ましい実施形態による多層反射フィルムは、セキュリティマーキングおよびセキュリティスレッドの作製に用いるホットスタンプフォイルおよびホログラフィックフォイルでの使用に特に適している。

【0049】ホログラフィック層の作製は、例えば米国特許第4,588,664号に記載されており、その全開示を参照により本明細書に組み込む。

【0050】適切なホログラフィック顔料は、例えばAvery Dennison社 (アメリカ、カリフォルニア州バサデナ)、DuPont Nemours (アメリカ、デラウェア州ウィルミントン) またはSpectratek Technologies株式会社 (アメリカ、カリフォルニア州ロサンゼルス) から市販の顔料である。ホログラフィック顔料は、例えば米国特許第5,415,950号に記載されており、その全開示を参照により本明細書に組み込む。

【0051】反射層の厚さは、5から1000nmであることが好ましく、特に20から200nm、非常に好ましくは30から100nmである。

【0052】1000nmを超える厚さを有する反射層を用いることもまた可能である。

【0053】本発明の第2の好ましい実施形態は、リターデーション層が反射層と円偏光層との間に設けられる上述の多層反射フィルムに関する。そのリターデーション層は、反射層によって反射された光の位相ずれをさらに生じさせる。これにより、多層フィルムの閃輝色が増大し、特に、角度に依存する著しい色彩効果が生じる。

【0054】リターデーション層として、等方性ポリマーの一軸もしくは二軸延伸または圧縮フィルム、またはガラス化、重合、もしくは架橋された液晶材料を含むポリマーフィルムを用いることが可能である。

【0055】リターデーション層は、円偏光層によって透過された波長の約0.25倍であるネットリターデーションを示すことが好ましい。したがって、円偏光層が、先の好ましい実施形態に記述されている直線偏光子とQWFとの組み合わせである場合には、直線偏光子/QWFの組み合わせ上にもう1つのQWFを塗布することによって、または2つのQWF間に直線偏光子をはさむことによって容易にリターデーション層を塗布することが可能である。

【0056】リターデーション層は、上述の光遅延材料の薄片形状マイクロフレークを含むこともまた可能である。したがって、例えば延伸ポリマーまたは重合LC材料のリターデーションフィルムは、次いで光透過バインダー系に組み込まれ、反射層上にコーティングされてリターデーション層を形成する小さなフレークに粉砕する

ことが可能である。

【0057】リターデーション層の厚さは、0.1から5 μm であることが好ましく、特に0.2から2 μm 、最も好ましくは0.5から1 μm である。

【0058】上述の好ましい実施形態による多層反射フィルムは、装飾対象、車体、または反射表面を有するいずれかの対象に直接、例えばフォイルコーティングなどの既知の技術によって塗布することが可能である。例えば、かかるフォイルで直接タクシーをコーティングすることが可能である。

【0059】他の好ましい実施形態に従って、円偏光層を、金属基板上または反射層としての役割を果たす対象物の金属表面上に直接塗布する。

【0060】したがって、車体、家庭用対象物、ランプ、または他の対象物などの金属対象物を直接、本発明による多層フィルムでコーティングまたはカバーすることができる。さらに、個々の段階で、円偏光材料の層またはフィルムおよび任意選択でリターデーション層またはフィルムで対象物をコーティングすることができる。

【0061】上述の好ましい実施形態による多層反射フィルムまたは単層を、既知の技術を用いて小さな粒子に粉砕することによって、本発明による多層反射顔料を得ることができる。

【0062】例えば、乳棒と乳鉢を用いてまたは機械のグラインダーまたはミルを用いて、多層を粉砕することによって、薄片形状顔料フレークを形成することができる。さらに温度を0 $^{\circ}\text{C}$ 未満に冷却することによって、ポリマーの脆性が増大し、粉砕するのが容易になる。次いで、得られた粉末をふるいにかけ、所望のサイズの顔料フレークが得られる。

【0063】小さなフレークを生成する他の好ましい方法は、冷却下にブレードミル中でポリマーフィルムを摩砕する方法である。これにより、数百ミクロンから1から2mmの横の寸法を有する薄片形状のフレークの粉末が生成する。続いて、これらのフレークをさらに、モルタル中で粉砕し、横の寸法が100 μm 未満の薄片板が得られる。より小さな顔料を形成する他の既知の方法もまた適している。

【0064】100 μm 未満の寸法を有する球形のフレークを生成する好ましい方法は、乳棒と乳鉢を用いて、手で、または機械のモルタルミルで粉砕する方法である。

【0065】やや球形のフレークを生成する他の方法は、ボールミルでポリマーフィルムを摩砕することによるものである。ボールのサイズおよび重量に応じて、平均寸法100 μm 未満、特に5から10 μm を有する粒子が得られる。

【0066】粉砕または摩砕する間、例えば二酸化炭素／アセトン浴を用いて、試料の冷却を達成することが可能である。冷却する他の好ましい方法は、ドライアイス

粉末または液体窒素を試料に添加する方法である。

【0067】ある実施形態では、ポリマー材料を摩砕する場合、粒子の凝集を防止するために静電防止剤を添加することが好ましい。

【0068】多層反射フィルムから調製された本発明による多層反射顔料は、好ましくは0.8から24 μm 、特に2から10 μm 、非常に好ましくは2.4から6 μm の厚さを有し、好ましくは1から300 μm 、特に1から100 μm 、非常に好ましくは1から50 μm の横の寸法を有する。

【0069】本発明の他の好ましい実施形態は、1つまたは複数の円偏光材料層で直接コーティングまたはプリントされた、反射表面を有する薄片形状の基板を含む多層反射顔料に関する。

【0070】中間生成物としての二次元フィルムを必要とすることなく、直接および容易に多層フレークを調製できることから、この方法は特に有利である。

【0071】反射薄片形状基板として、例えばアルミニウムフレーク、例えば TiO_2 、雲母フレークなどの金属酸化物フレーク、または例えば市販のIridion (Merck KGaA、ドイツ、ダルムシュタット)もしくは複合金属—金属酸化物(BASF AGまたはFlex社)などの真珠光沢顔料フレークを用いることができる。

【0072】次いで、これらの反射ベースフレークを1つまたは複数の円偏光材料層でコーティングし、続いて、上記第1および第2の好ましい実施形態で説明した直線偏光層、QWF層、リターデーション層を形成する材料でコーティングする。

【0073】反射基板として用いるベースフレークは、好ましくは30nmから1 μm 、特に30から300nmの厚さ、および好ましくは1から300 μm 、特に1から100 μm 、非常に好ましくは1から50 μm の横の寸法を有する。

【0074】薄片形状反射ベースフレークを直接コーティングすることによって得られた多層フレークは、好ましくは1から20 μm 、特に2から10 μm 、非常に好ましくは2.4から6 μm の厚さ、および好ましくは1から300 μm 、特に1から100 μm 、非常に好ましくは1から50 μm の横の寸法を有する。

【0075】実際に用いるには、本発明による多層顔料を光透過バインダー中で分散することができる。

【0076】適切なバインダー系は、例えば市販のスクリーン印刷インキ、またはProellもしくは他の製造業者から市販の車用ペイントである。

【0077】本発明による多層反射フィルムまたは顔料は、別々に製造される上述の円偏光、反射およびリターデーション層もまた含むことが可能であり、その後単層を共に重ね、積層または加圧する。それらはそれ自体が粘着性であるか、または粘着層によって接続されてい

る。

【0078】円偏光層が、反射および／またはリターデーション層から分離されるフィルムであり、例えばセキュリティマーキングまたは装置の真正を証明する目的のためのみにこれらの層に塗布されるフィルムであることもまた可能である。

【0079】したがって、本発明によるセキュリティマーキングまたは装置は、1つまたは複数の反射層またはスレッド、および任意選択で1つまたは複数のリターデーション層またはスレッドを含むことが可能である。マーキングは可視であるか、または非偏光では観察されない。反射および／またはリターデーション層は、非偏光では可視でないパターンまたは隠れた情報も含むことができる。円偏光層をセキュリティマーキングまたはスレッドに塗布した場合のみ、本発明による多層反射フィルムの特有な閃輝色が観察され、反射および／またはリターデーション層の隠れたパターンまたは情報が目に見えるようになる。

【0080】本発明による多層反射フィルムまたは顔料を、直接塗布するために、またはインキ、ペイントもしくはラッカー中の有効な顔料として、または装飾的またはセキュリティ用途のためのホログラムもしくはホットスタンプフォイルとして、隠れたイメージ、情報、パターンを識別するために用いて、価値ある文書の真正を証明し、および偽造を防止することができる。それらは、家庭用製品または家庭用対象物、車体、フォイル、梱包材料、衣類、もしくは織物に塗布することが可能であり、プラスチックに組み込まれ、またはセキュリティマーキングまたはスレッドとして銀行券、クレジットカード、もしくは身分証明書、国家の身分証明文書、ライセンスまたは切手、チケット、株、小切手などの金銭上の価値を有するものに塗布することができる。

【0081】上述の本発明の好ましい実施形態は、円偏光層および／またはリターデーション層が、それぞれ一定の配向を示す、重合、架橋、もしくはガラス化されたLC材料または重合されたLC材料を含む多層反射フィルムに関する。

【0082】延伸（配向）重合LC層は、基板上にまたは2つの基板間に重合性LC材料層をコーティングし、

二次元配向に材料を配列し、熱または化学線にさらして材料を重合することによって得ることが好ましい。

【0083】1つの重合性官能基を有する少なくとも1つの重合性メソゲンおよび2つ以上の重合性官能基を有する少なくとも1つの重合性メソゲンを含む重合性LC材料を用いることが好ましい。

【0084】他の好ましい実施形態では、重合性LC材料は、2つ以上の重合性官能基（二官能もしくは多官能反応性または二官能もしくは多官能化合物）を有する重合性メソゲン化合物を含む。かかる混合物を重合すると、三次元ポリマー網状構造が形成する。かかる網状構造から製造されたフィルムは自立であり、高い機械および温度安定性と、その物理的および光学的性質の低い温度依存性を示す。

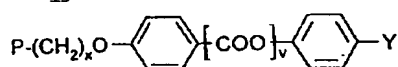
【0085】多官能メソゲンまたは非メソゲン化合物の濃度を変化させることによって、ポリマーフィルムの架橋密度と、重合されたフィルムの光学的性質の温度依存性にとってもまた重要なガラス転移温度などの物理的および化学的性質と、熱および機械安定性または耐溶剤性を容易に調整することが可能である。

【0086】重合性メソゲンの単官能、二官能、または多官能反応性化合物は、本質的に公知であり、例えばHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgartなどの有機化学の一般的な研究で記載されている方法によって調製することができる。典型的な例は、例えばWO93/22397、欧州特許第0261712号、ドイツ特許第19504224号、ドイツ特許第4408171号、およびドイツ特許第4405316号に記載されている。しかしながら、これらの文書に記載の化合物は、単に例としてみなされるべきであり、本発明の範囲を制限するものではない。

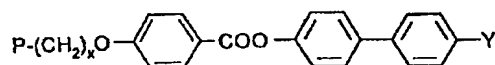
【0087】特に有用な単官能反応性重合性メソゲン化合物は、以下の化合物のリストに示されているが、単に例としてみなされるべきであり、本発明を制限するものではなく、本発明を説明するものである。

【0088】

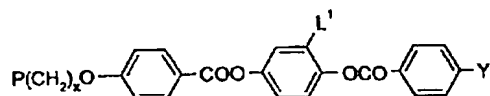
【化1】



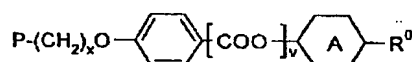
(1a)



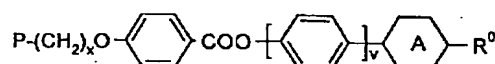
(1b)



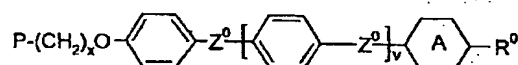
(1c)



(1d)



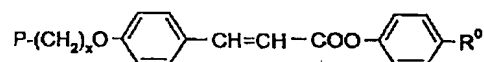
(1e)



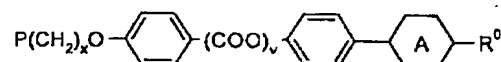
(1f)



(1g)



(1h)



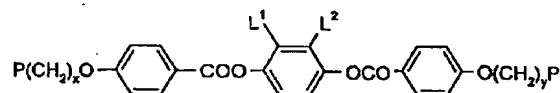
(1i)

有用な二官能反応性重合性メソゲン化合物は、以下の化合物のリストに示されているが、単に例としてみなされるべきであり、本発明を制限するものではなく、本発明*

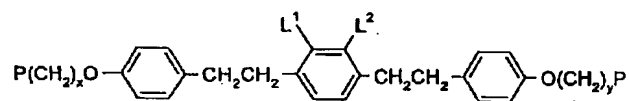
*を説明するものである。

【0089】

【化2】



(IIa)



(IIb)

上記の式中で、Pは重合性基、好ましくはアクリル、メタクリル、ビニル、ビニルオキシ、プロペニルエーテル、エポキシ、またはスチリル基であり、xおよびyはそれぞれ独立して1から12であり、Aは任意選択でL¹によって一置換、二置換、もしくは三置換された1,4-フェニレン、または1,4-シクロヘキシレンであ

り、vは0または1であり、Z⁰は-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、または単結合であり、Yは極性基であり、R⁰は非極性アルキルまたはアルコキシ基であり、L¹およびL²はそれぞれ独立してH、F、Cl、CNまたは任意選択で1から7個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、

アルコキシカルボニルもしくはアルコキシカルボニルオキシ基である。

【0090】この文脈での「極性基」という用語は、F、Cl、CN、NO₂、OH、OCH₃、OCN、SCNから選択される基、任意選択で4個までの炭素原子を有するフッ化カルボニルもしくはカルボキシル基、または1個から4個の炭素原子を有するモノ、オリゴ、もしくはポリフッ化アルキルまたはアルコキシ基を意味するものである。

【0091】「非極性基」という用語は、1個または複数個の炭素原子、好ましくは1個から12個の炭素原子を有するアルキル基、または2個以上の炭素原子、好ましくは2個から12個の炭素原子を有するアルコキシ基を意味するものである。

【0092】例えば、WO98/12584または英国特許第2,315,072号に記載のように、重合性LC材料を基板上にコーティングし、一定の配向に配列し、重合し、それによって重合性メソゲン材料の配向が恒久的に固定される。

【0093】基板として、例えばガラスもしくは石英シート、またはプラスチックフィルムもしくはシートを用いることができる。重合前および／または重合の間および／または重合後、コーティングされた混合物の上に第2基板を塗布することもまた可能である。その基板は重合後に除去してもよいし、しなくてもよい。2つの基板を用いて、化学線によって硬化する場合には、少なくとも1つの基板が、重合に用いられる化学線に対して透過性でなければならない。等方性または複屈折基板を用いることが可能である。重合後、基板を重合されたフィルムから除去しない場合には、等方性基板を用いることが好ましい。

【0094】好ましくは少なくとも1つの基板が、例えばポリエチレنتレフタレート（PET）などのポリエステルフィルム、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリカーボネート（PC）、またはトリアセチルセルロース（TAC）のフィルム、特に好ましくはPETフィルムまたはTACフィルムなどのプラスチック基板である。複屈折基板として、例えば一軸延伸プラスチックフィルムを用いることができる。例えば、PETフィルムはMelinexという商品名でICI社から市販されている。

【0095】重合性LC材料を溶剤に、好ましくは有機溶剤に溶解することもまた可能である。次いで、例えばスピンコーティングまたは他の既知の技術により、その溶液を基板上にコーティングし、重合前に溶剤を蒸発させる。ほとんどの場合、溶剤の蒸発を促進するため、混合物を加熱するのが適切である。

【0096】基板にコーティングされる場合には、一部の重合性LC材料は自然に配列する。さらに一定の二次元配向を、例えばドクターブレードを用いて材料を分配

することによって、巨視的に達成することができる。配列層、例えばラビングしたポリイミドまたはスパッタリングされたSiO_xの層を、少なくとも1つの基板の上に塗布することもまた可能である。

【0097】重合性LC材料の二次元配列は、直接基板をラビングすることによって、つまり追加の配列層を塗布することなしに、達成することもまた可能である。光学リターデーションフィルムの製造コストをかなり低減することができるため、これは相当な利点である。この方法では、低い傾斜角を容易に達成することが可能である。

【0098】例えば、ピロード布などのラビング布を用いることにより、またはラビング布で覆われた平板を用いてラビングすることができる。本発明の好ましい実施形態では、例えば基板全体をラビングする高速回転ローラーなどの少なくとも1つのラビングローラーを用いて、または少なくとも2つのローラー間に基板を置くことによってラビングすることが可能であり、それぞれの場合に、任意選択でローラーのうちの少なくとも1つがラビング布で覆われている。本発明の他の好ましい実施形態では、好ましくはラビング布で覆われているローラーの周りに、定められた角度で、少なくとも部分的に基板を巻き付けることによってラビングが行なわれる。

【0099】重合性LC材料は、二次元配向を改善するための1種または数種の界面活性剤もまた含む。適切な界面活性剤は、例えばJ. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1, pp. 1-77, 1981年に記載されている。市販のフッ化炭化水素界面活性剤Fluorad 171（3M社から市販）またはZonyl FSN（DuPontから市販）などの非イオン界面活性剤が好ましい。重合性混合物は界面活性剤0.01から5重量%を含むことが好ましく、特に0.1から3重量%、非常に好ましくは0.2から2重量%である。

【0100】重合性LC材料の配向は特に、フィルムの厚さ、基板材料の種類、重合性メソゲン材料の組成に依存する。したがって、これらのパラメータ、特に傾斜角などの特定のパラメータを変化させることによって、および変化の程度によりフィルムの構造を制御することが可能である。

【0101】重合性LC材料の重合を、熱または化学線にさらすことによって生じさせる。化学線照射とは、紫外線、赤外線、もしくは可視光線を用いた照射、X線またはガンマ線を用いた照射、またはイオンもしくは電子などの高エネルギー粒子を用いた照射を意味するものである。紫外線照射によって重合を行うことが好ましい。

【0102】化学線照射の線源として、例えば単一の紫外線灯または一組の紫外線灯を用いることができる。高い電力を用いた場合には、硬化時間を低減することができる。化学線照射に用いる他の可能な線源は、例え

10

20

30

40

50

ば紫外線レーザ、赤外線レーザ、または可視レーザなどのレーザである。

【0103】重合は、化学線の波長で吸収する開始剤の存在下で行われる。例えば、紫外線により重合する場合には、紫外線照射条件下で分解し、重合反応を開始する遊離基またはイオンを生成する光開始剤を用いることが可能である。

【0104】アクリレートまたはメタクリレート基を有する重合性メソゲンを硬化する場合には、ラジカル光開始剤を用いることが好ましく、ビニルおよびエポキシド基を有する重合性メソゲンを硬化する場合には、カチオン光開始剤を用いることが好ましい。

【0105】重合を開始する遊離基またはイオンを生成するために加熱する場合、分解する重合開始剤を用いることもまた可能である。

【0106】ラジカル重合に用いる光開始剤として、例えば市販のIrgacure 651、Irgacure 184、Darocure 1173、またはDarocure 4205（すべてCiba Geigy AGから市販）を用いることが可能であるが、カチオン光重合の場合には、市販のUVI 6974（Union Carbide）を用いることができる。

【0107】重合性LC材料は、0.01から10%の重合開始剤を含むことが好ましく、非常に好ましくは0.05から5%、特に0.1から3%である。紫外線光開始剤が好ましく、特にラジカル性紫外線光開始剤が好ましい。

【0108】硬化時間は特に、重合性メソゲン材料の反応性、コーティング層の厚さ、重合開始剤の種類、紫外線灯の電力によって異なる。本発明による硬化時間は、好ましくは10分未満であり、特に好ましくは5分未満、非常に好ましくは2分未満である。大量生産するには、好ましくは3分以下の短い硬化時間、非常に好ましくは1分以下、特に30秒以下の硬化時間が好ましい。

【0109】重合開始剤に加えて、重合性LC材料は、例えば触媒、安定剤、連鎖移動剤、共反応モノマーまたは界面活性化合物などの1つまたは複数の他の適切な化合物もまた含むことが可能である。特に、例えば保存中、重合性材料の望ましくない自然重合を防ぐために安定剤を添加することが好ましい。

【0110】基本的には、この目的のために安定剤として、当業者には公知であるすべての化合物を用いることができる。これらの化合物は、豊富な種類で市販されている。安定剤の典型的な例は、4-エトキシフェノールまたはブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）である。

【0111】例えば連鎖移動剤などの他の添加剤を、得られたポリマーフィルムの物理的性質を改善するために、重合性LC材料に添加することもまた可能である。例えばドデカンチオールなどの単官能チオール化合物、または例えばトリメチルプロパントリ（3-メルカプト

プロピオネート）などの多官能チオール化合物などの連鎖移動剤を重合性材料に添加した場合には、遊離ポリマー鎖の長さおよび／または本発明によるポリマーフィルム中にある2つの架橋間のポリマー鎖の長さを制御することが可能である。連鎖移動剤の量を増大した場合には、得られるポリマーフィルム中のポリマー鎖長が減少する。

【0112】ポリマーの架橋を増加させるために、代替方法として、2つ以上の重合性官能基を有する非メソゲン化合物を20%まで重合性LC材料に加えるか、またはポリマーの架橋を増加させるために、二官能もしくは多官能重合性メソゲン化合物を加えることもまた可能である。

【0113】二官能非メソゲンモノマーの典型的な例は、炭素原子1個から20個のアルキル基を有するアルキルジアクリレートまたはアルキルジメタクリレートである。2個を超える重合性基を有する非メソゲンモノマーの典型的な例は、トリメチルプロパントリメタクリレートまたはペンタエリトリールテトラアクリレートである。

【0114】他の好ましい実施形態では、重合性材料の混合物は、1つの重合性官能基を有する非メソゲン化合物を70%まで、好ましくは3から50%含む。

【0115】単官能非メソゲンモノマーの典型的な例は、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートである。

【0116】得られるポリマーフィルムの光学的性質を適合するために、例えば20重量%までの量の非重合性液晶化合物を加えることもまた可能である。

【0117】いくつかの場合には、配列を助け、重合の妨げとなる可能性のある酸素を排除する第2基板を塗布することは有利である。代替方法としては、不活性ガス雰囲気下で硬化を行うことが可能である。しかしながら、適切な光開始剤および高い紫外線灯電力を用いて、空気中で硬化することもまた可能である。カチオン光開始剤を用いる場合、酸素を排除することはほとんど必要ではないが、水は排除すべきである。本発明の好ましい実施形態では、重合性メソゲン材料の重合を、不活性ガス雰囲気下、好ましくは窒素雰囲気下で行う。

【0118】所望の分子配向を有するポリマーフィルムを得るために、重合性LC材料の液晶相中で重合を行わなければならない。したがって、低い融点および広い液晶相範囲を有する重合性メソゲン化合物または混合物が用いられる。かかる材料を用いることによって、重合温度を低減することができ、重合プロセスが容易になり、特に大量生産にかなり有利である。

【0119】適切な重合温度の選択は主に、重合性材料の透明点および、特に基板の軟化点に依存する。重合温度は、重合性メソゲン混合物の透明点温度より少なくとも30℃低いことが好ましい。

【0120】120℃未満の重合温度が好ましい。90℃未満の温度が特に好ましく、60℃以下の温度がとり＊

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------|------|-----------------------|-------------|
| C 0 9 D 11/00 | | C 0 9 D 11/00 | |
| 201/00 | | 201/00 | |
| G 0 2 B 5/08 | | G 0 2 B 5/08 | Z |
| 5/136 | | 5/136 | |
| 5/30 | | 5/30 | |
| G 0 9 F 3/02 | | G 0 9 F 3/02 | W |
| 19/14 | | 19/14 | |
| (71)出願人 591032596 | | (72)発明者 | |
| Frankfurter Str. 250, | | ハンスーディーター、 ブルークナー | |
| D-64293 Darmstadt, Fed | | ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ | |
| eral Republic of Ge | | ット メルク カーゲーアーアー内 (番 | |
| rmany | | 地なし) | |
| (72)発明者 マッティアス、 クンツ | | (72)発明者 デビッド、 コーテス | |
| ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ | | ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ | |
| ット メルク カーゲーアーアー内 (番 | | ット メルク カーゲーアーアー内 (番 | |
| 地なし) | | 地なし) | |
| | | (72)発明者 ロドニー、 リッドレ | |
| | | ドイツ連邦共和国 64271 ダルムシュタ | |
| | | ット メルク カーゲーアーアー内 (番 | |
| | | 地なし) | |